

DIALOG(R) File 347:JAPIO  
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

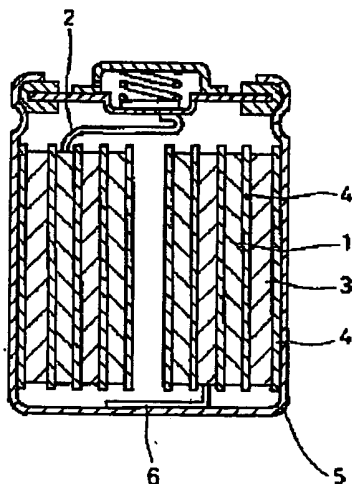
04055681    \*\*Image available\*\*  
NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

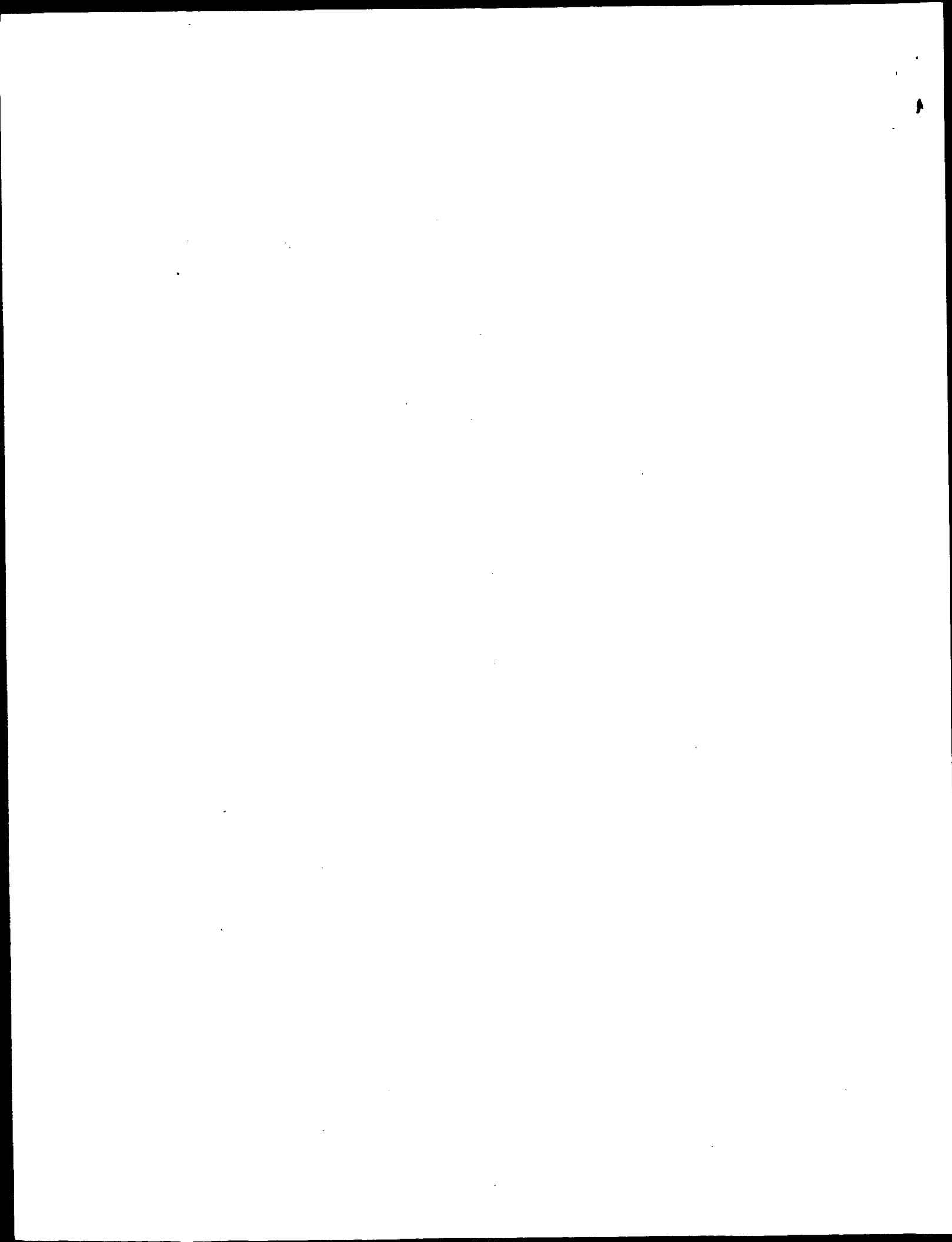
PUB. NO.:        05-047381    JP 5047381    A]  
PUBLISHED:      February 26, 1993 (19930226)  
INVENTOR(s):    NAKANE IKUROU  
                 FURUKAWA SANEHIRO  
APPLICANT(s):   SANYO ELECTRIC CO LTD [000188] (A Japanese Company or  
                 Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.:      03-208169    [JP 91208169]  
FILED:          August 20, 1991 (19910820)  
INTL CLASS:     [5] H01M-004/40; H01M-004/02; H01M-010/40  
JAPIO CLASS:    42.9 (ELECTRONICS -- Other)  
JOURNAL:        Section: E, Section No. 1389, Vol. 17, No. 340, Pg. 26, June  
                 28, 1993 (19930628)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with an excellent cycle characteristic by suppressing the dendrite of a lithium negative electrode during charging and discharging in the nonaqueous electrolyte secondary battery having a positive electrode, the negative electrode, and a nonaqueous electrolyte.

CONSTITUTION: When a solid solution of Li and a metal dissolved in Li is used for the negative electrode 3 of a nonaqueous electrolyte secondary battery having a positive electrode 1, the negative electrode 3, and a nonaqueous electrolyte, the battery with sufficient energy density and an excellent cycle characteristic can be obtained. Ag, Mg, Zn are preferable for the metal dissolved in lithium, and the added quantity of 0.01-15wt.% is preferable.





(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009412048      \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1993-105559/199313

XRAM Acc No: C93-047162

XRPX Acc No: N93-079875

Non-aq. electrolyte sec. battery with good performance - by preventing  
lithium@ cathode dendrites when charging or discharging by adding  
silver@, zinc@ to lithium@ NoAbstract

Patent Assignee: SANYO ELECTRIC CO (SAOL )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5047381	A	19930226	JP 91208169	A	19910820	199313 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91208169 A 19910820

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5047381	A	6	H01M-004/40	

Title Terms: NON; AQUEOUS; ELECTROLYTIC; SEC; BATTERY; PERFORMANCE; PREVENT  
; LITHIUM; CATHODE; DENDRITE; CHARGE; DISCHARGE; ADD; SILVER; ZINC;  
LITHIUM; NOABSTRACT

Derwent Class: L03; X16

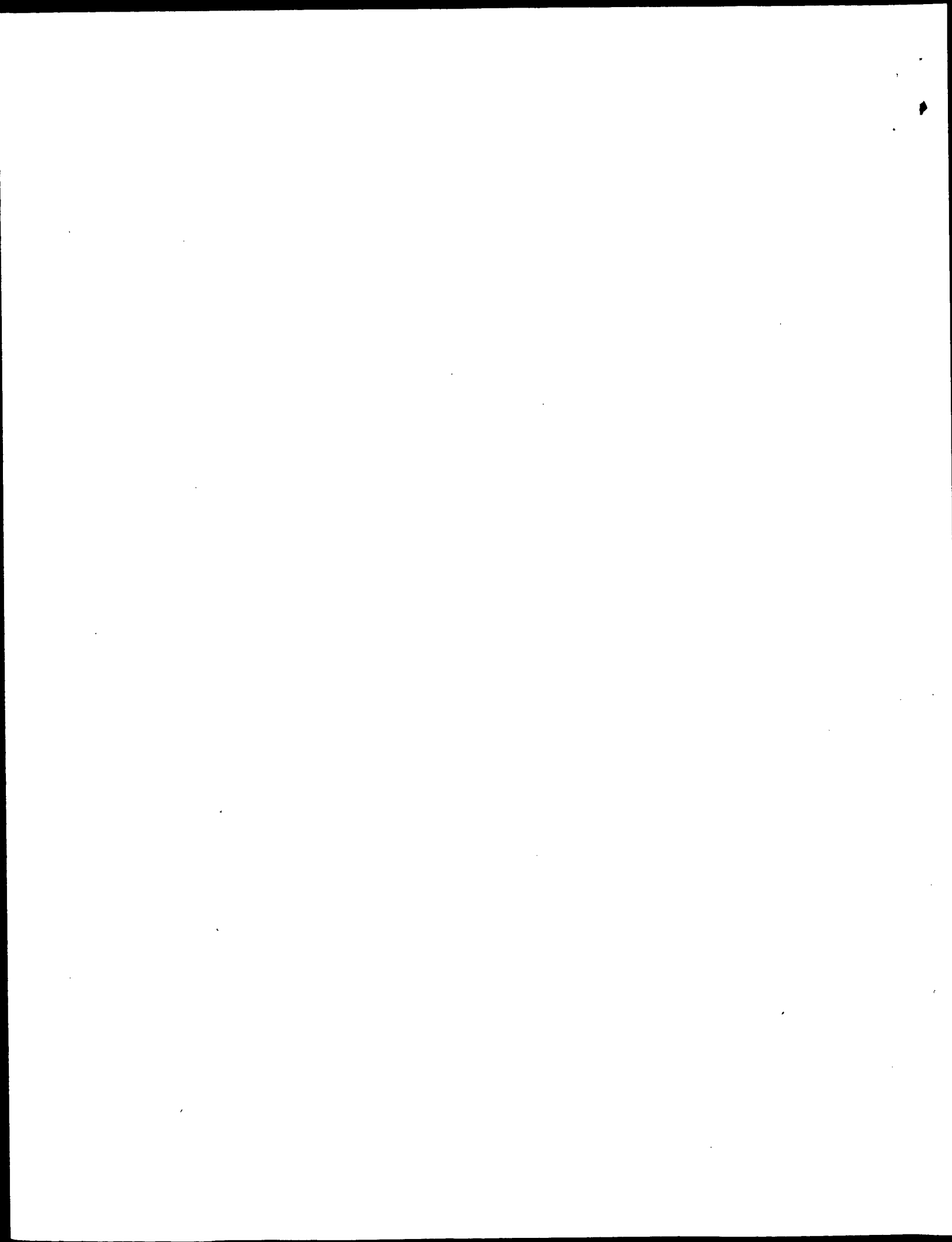
International Patent Class (Main): H01M-004/40

International Patent Class (Additional): H01M-004/02; H01M-010/40

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E01C; L03-E03

Manual Codes (EPI/S-X): X16-B01F1; X16-E01C



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-47381

(43)公開日 平成5年(1993)2月28日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/40		8520-4K		
4/02	D	8939-4K		
10/40	Z	8939-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-208169  
 (22)出願日 平成3年(1991)8月20日

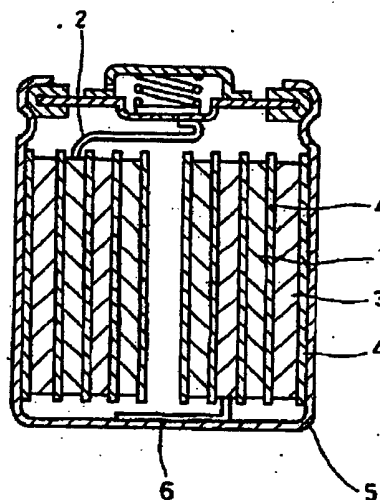
(71)出願人 000001869  
 三洋電機株式会社  
 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地  
 (72)発明者 中根 育朗  
 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
 電機株式会社内  
 (72)発明者 古川 修弘  
 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
 電機株式会社内  
 (74)代理人 弁理士 西野 卓嗣

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【目的】 正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、充放電におけるリチウム負極のデンドライトを抑制し、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を得ようというものである。

【構成】 正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池の負極として、Liと、Liに固溶する金属との固溶体を用いれば、十分なエネルギー密度を有し、しかもサイクル特性にも優れた電池を得ることができる。ここでリチウム中に固溶する金属ではAg、Mg、Znがよく、またその添加量については0.01wt%~15wt%がよい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 充放電可能な正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、前記負極がLiと、Liに固溶可能な金属との固溶体の合金であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記Liに固溶可能な金属が、Ag、Zn、Mgより選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 前記合金中の、Ag、Zn、Mgの含有量が、0.01wt%～15wt%であることを特徴とする請求項2記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 充放電可能な正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池に係り、特に負極の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウムを負極活性物質とする電池は、リチウムが、充電の際に負極表面に樹枝状に生長して正極に接し、内部短絡を引き起こすため充放電サイクルが極めて短いという問題がある。

【0003】 この対策として負極をリチウム合金で構成することが提案されている。

【0004】 これは、リチウム単独の場合、放電によってリチウムがイオンになって溶出すると負極表面が凹凸状となり、その後の充電の際、リチウムが凸部に集中的に電析して樹枝状に生長するのに対し、リチウム合金の場合には充電時にリチウムが負極の基体となる金属と合金を形成するように復元するため、リチウムの樹枝状生長が抑制されるという利点を要すためである。こういった合金基体となる金属としては、アルミニウム或いはアルミニウム中にマンガ、クロム等を添加したもの、又は鉛、カドミウム、銅等が提案されている。しかしながらこれらの合金を負極材料として用いるとサイクル特性は向上する反面、これらの基体金属は電池機能には直接関与せず、しかも電位的にもリチウム単体と比較して多少貴であるため、これらの合金を用いた電池は、エネルギー密度の低下を招き、十分なエネルギー密度を有する非水電解液二次電池を構成できないという欠点があった。特に高エネルギー密度を要求される円筒型二次電池では電解液の改良や、電解液中への添加剤、或いはリチウム表面の処理等により純粋なリチウムの充放電効率を向上させ、用いるという試みがなされているが、十分なサイクル特性は得られていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 充放電可能な正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、充放電におけるリチウム負極のデンドライトを抑制し、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を得るものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 充放電可能な正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池の負極に、Liと、Liに固溶する金属との固溶体を用いる。

## 【0007】

【作用】 負極材料として、リチウムに異種金属が固溶したリチウム合金を用いれば、充放電効率が高く、しかも十分な放電容量を有した負極を構成することができる。その理由を考察するに、リチウム中に異種金属を固溶させると、リチウム結晶中のリチウムと、リチウムと固溶可能な金属とが置換し、リチウムの結晶粒径や結晶形態、粒界の状態を変化させることができる。

【0008】 又、充電時のリチウムの析出形態は緻密であるほど充放電効率が高く、この析出形態は析出面の表面状態に大きく影響される。即ち、リチウム中に他の金属、特にリチウムと固溶する金属を添加することにより、リチウムの結晶組織が変化し、充電時のリチウムの電析状態が緻密化し、電析したリチウムの充放電効率が向上するためサイクル特性が向上する。従って、本発明によればエネルギー密度が高く、しかもサイクル特性にも優れた二次電池を構成できる。

## 【0009】

【実施例】 以下に、本発明の実施例につき詳述する。

【0010】 【実施例1】 図1に、本発明の一実施例としての円筒形非水電解液二次電池の断面図を示す。

【0011】 1は正極であって、活性物質としてのマンガニ酸化合物と導電剤としてのアセチレンブラックと結着剤としてのフッ素樹脂とを80:10:10の重量比で混合した合剤を、集電板に塗布したものであり、正極リード2に接合されている。3は本発明の要旨とする負極であり、ポリプロピレン製の微多孔膜セパレータ4により正極1と隔離され、渦巻状に巻き取られ、電池外装缶5に挿入されている。又、セパレータには、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの等体積混合溶液に過塩素酸リチウムを1モル/l溶解した非水電解液が含浸されている。6は負極リードである。尚、電池寸法は直径14.2mm、高さ50.0mmとした。

【0012】 次に、負極の作製法について詳述する。

【0013】 リチウムと銀を表1に示す混合比で混合したものを溶融し、その後冷却し、リチウムと銀の固溶体のインゴットを作製した。このように作製したリチウム固溶体インゴットを圧延し、厚み0.2mm、幅40mm、長さ300mmの電極を作製した。この電極を用いて作製した電池を本発明電池A1～A5及び比較電池H0、H1、H2とする。

## 【0014】

## 【表1】

		Ag添加量 (wt%)
本発明電池	A1	0.05
	A2	0.2
	A3	1.0
	A4	5.0
	A5	15.0
比較電池	H0	0
	H1	0.01
	H2	20.0

【0015】【実施例2】リチウムと亜鉛を表2に示す混合比で混合したものを溶解し、その後冷却し、リチウムと亜鉛の固溶体のインゴットを作製した。このように作製したリチウム固溶体インゴットを圧延し、厚み0.2mm、幅40mm、長さ300mmの電極を作製した。この電極を用いて作製した電池を本発明電池B1～B5及び比較電池H3、H4とする。

【0016】  
【表2】

		Zn添加量 (wt%)
本発明電池	B1	0.05
	B2	0.2
	B3	1.0
	B4	5.0
	B5	15.0
比較電池	H0	0
	H3	0.01
	H4	20.0

【0017】【実施例3】リチウムとマグネシウムを表3に示す混合比で混合したものを溶解し、その後冷却し、リチウムとマグネシウムの固溶体のインゴットを作製した。このように作製したリチウム固溶体インゴットを圧延し、厚み0.2mm、幅40mm、長さ300mmの電極を作製した。この電極を用いて作製した電池を本発明電池C1～C5及び比較電池H5、H6とする。

【0018】  
【表3】

		Zn添加量 (wt%)
本発明電池	C1	0.05
	C2	0.2
	C3	1.0
	C4	5.0
	C5	15.0
比較電池	H0	0
	H5	0.01
	H6	20.0

【0019】図2～図4は上記電池のサイクル特性図を示すものである。充放電条件は、放電電流100mA、放電終止電圧2.0V、充電電流100mA、充電終止電圧3.6Vとし、初期の放電容量、即ち600mAhの半分の容量300mAhになった時点を寿命とした。

【0020】これらの図から明白なるように、本発明電池は比較電池に対して、サイクル特性が改善されていることが分かる。これは、リチウム中にAg、Zn、Mg等の金属を添加し、リチウム中にこれらの金属を固溶させることにより、リチウムの結晶組織や、結晶形態が変化するため、即ち、リチウムの結晶粒の微細化やリチウム結晶格子の欠陥等が増加するためである。そのため、充放電に伴うリチウムの溶解、析出が起こる活性点が多く存在する様になり、特に充電時には活性点が多いためリチウムは緻密に析出し樹枝状の生長が抑制され、サイクル特性が向上するものと考えられる。又、これらの金属の添加量が0.01wt%以下であると、これら金属が固溶してもリチウムの結晶組織への影響が少なく、又、添加量が15wt%より多いとリチウム中にリチウムと添加金属の金属間化合物が多く生成し、リチウム合金はリチウム中に異種金属が固溶した相とリチウムと異種金属との金属間化合物の相との2相共存状態の合金となり、リチウム合金の組織が変化するが、このような合金組織がその充電リチウムの充放電効率に悪影響を及ぼす。

【0021】又、本実施例では円筒形非水電解液二次電池を例示したが、扁平型非水電解液二次電池にも応用できることは言うまでもない。

【0022】更に、本発明は固体電解質二次電池への応用も可能である。

【0023】

【発明の効果】充放電可能な正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池の負極として、Liと、Liに固溶可能な金属との固溶体を用いることにより、充放電におけるリチウム負極のデンドライトを抑制し、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池が得られるものであり、その工業的価値は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電池の縦断面図である。

【図2】本発明電池A1～A5と比較電池H0、H1、H2のサイクル特性比較図である。

【図3】本発明電池B1～B5と比較電池H3、H4のサイクル特性比較図である。

【図4】本発明電池C1～C5と比較電池H5、H6の

サイクル特性比較図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 正極リード
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 電池外装缶
- 6 負極リード

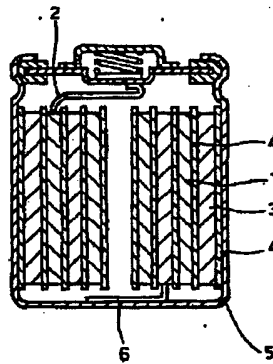
A1～A5 本発明電池

10 B1～B2 本発明電池

C1～C5 本発明電池

H0～H6 比較電池

【図1】

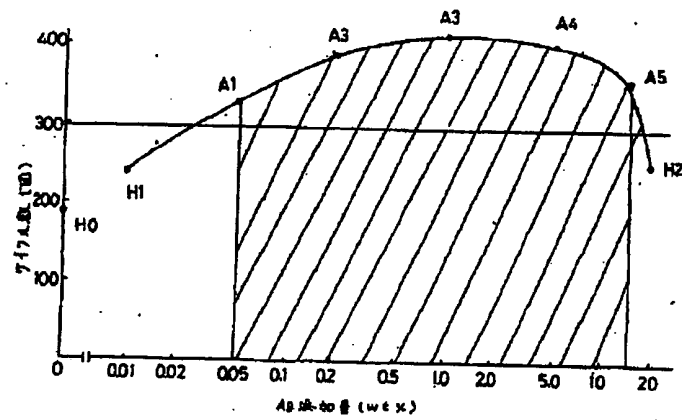




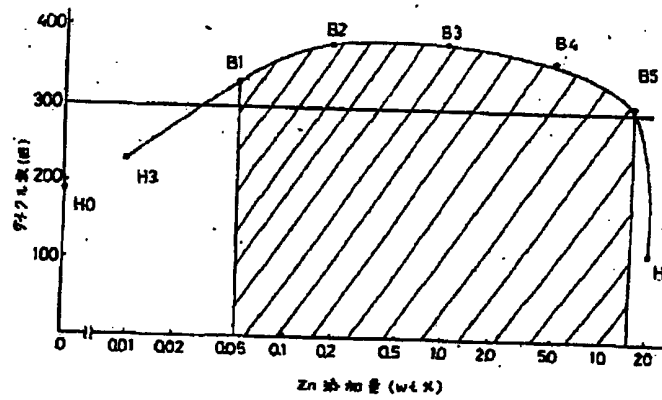
(5)

特開平5-47381

【図2】



【図3】



(6)

特開平5-47381

【図4】

